

1999 年上海大学博士学位论文

3

电流变材料的设计、研制及其 流变和应用性能研究

作者: 张建华

专业: 机械设计及理论

导师: 张直明



上海大学出版社

1999 年上海大学博士学位论文

电流变材料的设计、研制及其 流变和应用性能研究

作 者：张建华

专 业：机械设计及理论

导 师：张直明



上海大学出版社

· 上 海 ·

Shanghai University Doctoral Dissertation (1999)

**The Design and Preparation of ER Fluid
Materials with the Study of Their Rheological
Properties and Performance Characteristics**

Candidate: Zhang Jianhua

Major: Mechanic Design and Theory

Supervisor: Prof. Zhang Zhiming

Shanghai University Press

• Shanghai •

上海大学

本论文经答辩委员会全体成员审查，确认符合上海大学博士学位论文质量要求。

答辩委员会名单：

主任：（工作单位，职称）

赵 源（机械科学研究院，研究员）

委员：

李承烈 **胡勤裕** **钱世传**

张国贤 **姚振强** **陈晓阳**

导师：

张直明

评阅人名单:

黄德音	上海交通大学化工学院	200030	教授
张国贤	上海大学机电自动化学院	200072	教授
高诚辉	福州大学机械系	350002	教授

评议人名单:

江体乾	华东理工大学化工机械系	200000	教授
董浚修	重庆后勤工程学院	630000	教授
赵 源	机械科学研究院武汉材保所	430030	研究员
高万振	机械科学研究院武汉材保所	430030	研究员
林财兴	上海大学机电自动化学院	200072	教授
黄柏林	香港城市大学工程管理学系		副教授

答辩委员会对论文的评语

电流变液(ER)是一种新型的智能材料,是国际前沿课题,有很大的应用前景.张建华同学的博士学位论文“电流变材料的设计、研制及其流变和应用性能研究”,选题具有重要的意义.

论文在建立 ER 测试系统和方法的基础上,围绕 ER 固体粒子材料的设计和研制,ER 液的性能考察、ER 作用机理探讨以及添加剂对 ER 液性能的影响,悬浮介质的应用性能考察,氯化石蜡油的改性及 ER 液的悬浮稳定性状况等内容进行了系统而深入的研究.

论文的创新性主要表现在以下几个方面:(1)首次开发了由 CTS-I₂ 络合物制备无水 ER 液的新工艺,解决了聚电解质 ER 材料需“水分子”活化才产生 ER 效应的难题,成功地研制出了一种无水 ER 新材料;(2)首次提出了用空心微珠制备“核壳”型稳定的无水 ER 液的新工艺,开发了高性能 ER 新材料;(3)成功地实现了对悬浮介质氯化石蜡油的改性;(4)对甲壳胺/蓖麻油 ER 液中水的活化作用提出了“氢键桥”模型.

论文立论正确,研究思路清晰,分析严密,结论可信,且具有创新见地.表明作者具有坚实宽广的基础理论、系统深入的专门知识以及很强的科研能力和创新能力.论文写作条理清晰、层次分明,文笔流畅,学风严谨.答辩委员会认为这是一篇优秀的博士学位论文.

该生对论文工作的汇报很清晰,能很好地回答评委的提问.答辩委员会(七名委员)以全票一致通过该生答辩,并建议授予张建华同学工学博士学位.

答辩委员会表决结果

经答辩委员会表决，一致通过张建华同学的博士论文答辩，
并建议授予工学博士学位。

答辩委员会主席：赵 源

1999年8月8日

摘 要

电流变(ER)液, 作为近年来发展较快的一类智能材料, 由于其在电场作用下能在毫秒级时间内发生快速、可逆、可控的流变响应, 因此在机电控制方面有重要的潜在应用. ER 液一旦实现应用突破, 将有可能引起机械、交通、液压等领域的重大变革, 具有重要的国防价值与商业价值.

80 年代以来, 由于无水 ER 液的出现, ER 液的研究进入了繁荣时期. 但因人们对 ER 效应的机理仍缺乏清楚的认识, ER 液还存在着剪切应力低、漏电流大等问题, 不能很好地满足工程实际应用的要求而受到限制. 另外, 对 ER 液及其悬浮介质的应用性能特别是与机械传动密切相关的摩擦学问题缺乏系统而深入的分析, 也是减缓 ER 液实现应用突破的重要原因之一, 很遗憾的是, 直到目前人们对此仍未引起足够的重视. 本学位论文在建立 ER 测试系统和方法的基础上, 围绕 ER 液固体粒子材料设计、悬浮介质的应用性能及氯化石蜡油的改性, ER 液的性能考察和 ER 效应的机理研究以及添加剂对 ER 液性能的影响、ER 液的悬浮稳定性状况等内容进行了系统而深入的研究.

甲壳胺(chitosan, CTS)是一类结构与纤维素相似的阳离子型聚电解质, 具有较强的 ER 效应. 对甲壳胺/蓖麻油(CTS/CTO)悬浮体系的 ER 性能进行了基础研究, 结果表明甲壳胺 ER 液的剪切应力(τ)与漏电流密度(J)随电场强度(E)、固体颗粒浓度(C)的增大而增大, 随剪切速率($\dot{\gamma}$)的升高而减小, 并存在临界固体

颗粒浓度及临界剪切速率,对以上实验事实,用极化机理和逾渗理论进行了解释.提出了甲壳胺类化合物 ER 液的 τ 与 J 随脱乙酰度(D.D)的升高而增大,并指出其原因可能在于 ER 体系中可移动离子的数目增多.

系统研究了活化剂(水、甘油)、表面分散剂及悬浮介质对甲壳胺 ER 液性能的影响及其作用机理.结果表明:1) 甲壳胺在少量水(固体粒子含量的 10.0 wt%)的活化下即产生明显的 ER 效应,并且 ER 液的 τ 、 J 与含水量(Q)密切相关,随 Q 的增加而一直增加,未出现降低或饱和的现象.针对此现象,提出了适合 CTS/CTO ER 体系的可移动离子、“氢键桥”机理.2) 表面分散剂单聚异丁烯丁二酰亚胺(T151)和二壬基萘磺酸钡(T705)的加入,大多使 CTS/CTO ER 液的 τ 与 J 减小.表面分散剂的憎水基(R-)端越长、空间位阻越大,减小 ER 液 τ 与 J 的效果越显著,其中,二壬基萘磺酸钡(T705)由于具有较长的憎水基和较大的空间结构,可明显降低体系的漏电流密度.在以上实验结果基础上,提出了表面分散剂影响 ER 液性能的“绝缘层”,与分散剂憎水基(R-)端的分子链长和空间结构有关,发现绝缘层的厚度随表面分散剂 R-端链长及空间结构的增大而变大.3) CTS 在不同悬浮介质中的 ER 效应有差异,按 $\tau_{\text{氯化石蜡油}} > \tau_{\text{保护的氯化石蜡油}} > \tau_{\text{蓖麻油}} > \tau_{\text{硅油}}$ 顺序降低,并用极化机理进行了解释.

利用甲壳胺分子中的游离氨基($-\text{NH}_2$)易与金属及非金属碘(I_2)络合的特点,本文采用分子设计的观点对甲壳胺进行了分子设计和改性,通过在甲壳胺分子中引入金属离子或非金属碘(I_2)化合物,研制了 CTS- M^{n+} 和 CTS- I_2 络合物,并利用现代分析仪器对它们的结构与特性进行了表征.对其 ER 性能的研究结果表明随金属离子含量的增加,甲壳胺-金属络合物组成的 ER 液性

能亦加强. 发现由甲壳胺-非金属碘(I_2)组成的 ER 液不需水分子的活化作用, 并且具有较强的 ER 效应, 是一类较优良的无水 ER 材料. 针对 CTS-M⁺和 CTS- I_2 络合物的 ER 效应提出了不同的 ER 作用机理, 前者在于增加了 ER 体系中的可移动离子数目, 后者是由于 $n-\sigma$ 型电荷转移络合物的形成. 鉴于 CTS- I_2 络合物是具有较高活性的新型无水 ER 材料, 本文已就此申请了专利.

空心微珠具有较低的密度, 对改善 ER 液的悬浮稳定性非常有吸引力. 本文较详细地研究了悬浮介质及预热处理温度对由空心微珠组成的 ER 液性能的影响作用. 结果表明空心微珠在蓖麻油中不产生 ER 效应, 在硅油中有 ER 效应产生, 并且 ER 液的 τ 随预热处理温度的升高而增加, 即随结合水含量的减小而增大. 就此发现了空心微珠是一类无水 ER 材料.

空心微珠密度很小, 在 ER 悬浮介质(如氯化石蜡油、硅油等)中易漂浮起来. 为充分利用好它的低密度优势, 本文对其进行了分子设计, 通过共混法制备了以空心微珠为“核”, 以高分子化合物(甲壳胺或聚乙烯醇)为“外壳”的“核壳”型复合物. 离心强化及静止沉降实验结果表明空心微珠复合物 ER 液的稳定性很好; 另外, 研究结果同时表明空心微珠形成“核壳”复合物后, 其 ER 液的剪切应力明显升高. 鉴于空心微珠及以空心微珠为核制备的系列新的“核壳”型 ER 材料的特性和优点, 本文已就此申请了专利.

采用长脂肪链环氧保护法, 对 ER 悬浮介质-氯化石蜡油中的游离氯(Cl^-)进行了保护, 对比研究了氯化石蜡油被保护前后的 ER 性能. 结果表明由其组成的 ER 体系的漏电流显著减小, 剪切应力也减小, 并用极化机理进行了解释. 应用性能研究亦表明保护的氯化石蜡油不产生铜腐蚀、钢锈蚀的问题, 悬

浮介质的热稳定性也得到显著改善.

针对国内外对悬浮介质的应用性能(如抗腐蚀性、防锈性、热稳定性、水解安定性、摩擦磨损性能等)研究薄弱的状况,本文对此进行了系统而深入的研究、分析,其数据可为 ER 悬浮介质的选择及 ER 液的应用提供参考.

关键词 电流变液, 甲壳胺, 空心微珠, 络合物, 核-壳复合物,
应用性能

Abstract

Electrorheological (ER) fluids, or suspensions, as a kind of smart materials, have very important and potential applications in electromechanical control due to their attractive features of rapid (with ms order), reversible, and controllable changes in rheological properties upon application of an external electric field with kv/mm order. Once ER fluids have met the engineering targets, they will bring revolution in several areas of industry and technology such as mechanics, transportation, hydraulics and so on.

Upon the emergence of anhydrous ER fluids, the research of ER suspensions has been in wide progress. But the development of ER technology in industry is currently hindered by ER fluids for want of excellent properties such as high activity and low density. On the other hand, a lack of systematical analysis of ER fluids' or dispersing media's application properties, especially the want of tribological studies, has also slowed down the progress of application of ER fluids. Based on the establishment of ER measuring instrument in this dissertation, the design, properties and mechanism of ER fluids based on chitosan(CTS) or hollow cenosphere, the influence of the dispersing media and protection of chlorinated paraffin, the influence of additives(including water, surfactant) on ER fluids and the stability of ER fluids, were investigated.

The ER suspensions containing CTS as dispersed particulate

material, exhibited good ER effect. Factors influencing the ER effect and leak current density (J) were studied. The results showed that the shear stress (τ) and J increased with the increasing field strength (E) and weight fraction of particles (C) respectively, and decreased with the increasing shear rate ($\dot{\gamma}$). The phenomena were studied with the polarization mechanism and percolation model. It was found that with the increasing deacetylation degree, the ER effect and J of CTS-based ER fluids also increased. The viewpoint of moving ions was used to elucidate this phenomenon.

The factors influencing properties of CTS-based ER fluids such as water, glycerol, some surfactants and dispersing media were studied in detail. The results showed that τ and J of CTS-based ER fluids increased with the increasing water content (Q). It was discussed upon the principles of moving ions and "hydrogen-bond bridges". The ER effect of the suspensions decreased with the increasing surfactant, such as T151 and T705. It was found that the longer the non-polar molecules and the bigger the space volume of the surfactants, the lower will be τ and J . Based on these experimental results, the viewpoint of "insulation film" was proposed. ER effect was typically affected with the dispersing media. For CTS-based ER fluids, the value of τ decreased in the order of chlorinated paraffin oil, protected paraffin oil, castor oil or silicone. Polarization mechanism was used to explain this phenomenon.

With the molecular design method, a series of CTS- M^{n+} and iodine doped chitosan (CTS- I_2 complex) have been prepared and characterized by IR, X-Ray and TGA or DSC. Their characteristics

as ER dispersed particles and influence factors have been investigated. The τ and J of CTS- M^{n+} based ER fluids increased with the increasing of M^{n+} content due to the increasing number of moving ions. It was found that CTS- I_2 complex was an excellent anhydrous ER dispersed particulate material. The value of τ of CTS- I_2 complex was about twice of that of CTS-based ER fluids ($Q=10.0\text{wt}\%$, of particles).

In investigating hollow cenosphere ER effect, it was shown that the hollow cenosphere particles had ER effect in silicone oil, but no effect in castor oil. It was also found that hollow cenosphere is an anhydrous ER dispersed particulate material because that τ increased with the increasing pre-heated temperature. After heat treatment at 400°C for 2 hours, the hollow cenosphere particles show stronger ER effect than those pre-heated at 100°C .

Hollow cenosphere composite particles with core-shell structure were prepared by surface modification of hollow cenosphere particles by blending with CTS or poly(vinyl alcohol). Using these hollow cenosphere composite particles as dispersed materials, ER fluids were designed, and ER fluids with excellent stability and good ER effect were obtained. It is suggested that composite particles with core-shell structure may improve ER performance and the stability of ER fluids when "core-shell" structures are appropriately designed.

To control the corrosion of chlorinated paraffin oil, the method using a long-chain cyclic oxygenated compound to protect or fix free chlorinate was proposed. Their ER effects were investigated for comparison. The results showed that the protected chlorinated

paraffin oil -based ER fluid had lower J and τ than non-protected ones. On the other hand, the study of performance properties showed that the protected chlorinated paraffin oil had good thermal stability and had overcome the defects of chlorinated paraffin oil such as the corrosion of copper and steel.

In the last section, some performance tests of dispersing media have been made. These performance tests include anti-corrosion, rust preventing, thermal stability, hydraulic stability and tribological studies. The data obtained in this paper provide information in the choice of ER dispersing media.

Key words electrorheological(ER) fluids, chitosan, complex, hollow cenosphere, core-shell composite, performance properties

目 录

第一章 绪 论	1
1.1 引 言	1
1.2 ER 液组成及基本特性	4
1.3 ER 液作用机制的研究	6
1.4 影响 ER 效应的有关因素	9
1.5 ER 材料研究	13
1.6 ER 液的工程应用	21
1.7 ER 液的国内研究概况	24
1.8 本论文研究工作的目的、设计思想、 内容和潜在意义	25
第二章 电流变(ER)性能测试方法及设备的研究	29
2.1 材料流变性能及测试方法	29
2.2 ER 液的测试技术	31
2.3 本工作中 ER 液测试系统的建	32
2.4 本文中 ER 液性能量化及表征	38
2.5 本文中 ER 测试系统的测试性能讨论	40
2.6 本章小结	42
第三章 关于甲壳胺 ER 液性能的基础研究	44
3.1 引 言	44
3.2 试验部分	46
3.3 甲壳胺(CTS)的制备与表征——结果与讨论	48